



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-325491

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/038
C08G 59/22
C08G 59/22
C08G 59/22
C08L 77/00
G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/032
G03F 7/40
H05K 1/03
H05K 3/28

(21)Application number : 08-138760

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1996

(72)Inventor : OBATA RITSUKO
OTA FUMIHIKO
TSUCHIKAWA SHINJI
AMANOKURA HITOSHI
SUZUKI KENJI
NISHIZAWA HIROSHI

(54) MANUFACTURE OF PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE LAYERED PRODUCT, AND FLEXIBLE PRINTED BOARD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve folding resistance, soldering heat resistance, solvent resistance, and flame resistance by containing an epoxy group-containing polyamide resin obtained via the reaction on the specific condition, an epoxy resin, and a photo-cation polymerization initiator.

SOLUTION: The polycarboxylic acid component containing the polycarbonatediol modified dicarboxylic acid constituted of the methylene chain with the partially substituted hydrogen of the principal chain by the alkyl group and the carbonate group as the essential component is reacted with diisocyanate on the condition that the equivalent ratio [carboxyl group/isocyanate group] exceeds 1 to obtain a carboxylic acid-containing polyamide resin. An epoxy resin is reacted with this resin on the condition that the equivalent ratio [epoxy group/carboxyl group] becomes 1 or more to obtain an epoxy group-containing polyamide resin. This polyamide resin, an epoxy resin, and a photo-cation polymerization initiator are contained. The compounding quantity of the polycarbonatediol modified dicarboxylic acid is preferably set to 10-100wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-325491

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 4		G 0 3 F 7/038	5 0 4
	5 0 3			5 0 3
C 0 8 G 59/22	N H S		C 0 8 G 59/22	N H S
	N J W			N J W
	N L E			N L E

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-138760	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月31日	(72) 発明者	小畑 立子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	太田 文彦 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	土川 信次 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソグラフィーによりパターンを精度良く形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れた感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いた感光性積層体を提供すること。

【解決手段】 (A) 主鎖の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を必須成分として含んでなる多価カルボン酸成分とジイソシアネートとを反応させて得られるカルボン酸含有ポリアミド系樹脂に、エポキシ樹脂を反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂、(B) エポキシ樹脂及び(C) 光カチオン重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物及びこの組成物の層を積層してなる感光性積層体。

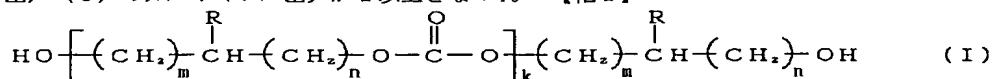
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を必須成分として含んでなる多価カルボン酸成分 (a) とジイソシアネート (b) とを当量比 [(a) のカルボキシル基 / (b) のイソシアネート基] が 1 を超える条件で反応させて得られるカルボン酸含有ポリアミド系樹脂 (c) に対して、エポキシ樹脂 (d) を当量比 [(d) のエポキシ基 / (c) のカルボキシル基] が 1 以上とな

る条件で反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂、(B) エポキシ樹脂及び (C) 光カチオン重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の多価カルボン酸成分

(a) 中のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を構成する、主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオールが下記一般式 (I)



【式中、m、n 及び k は正の整数を示し、R は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す】で表される化合物である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂 100 重量部に対して、(B) 成分のエポキシ樹脂を 5 ~ 50 重量部、(C) 成分の光カチオン重合開始剤を 0.01 ~ 30 重量部含有してなる請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の感光性樹脂組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとを有する感光性積層体。

【請求項 5】 フレキシブルプリント板用基板の表面に請求項 1 記載の感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体。

【請求項 6】 請求項 1 記載の感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 記載の感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板の表面上に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法。

【請求項 8】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項 7 記載のフレキシブルプリント板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フレキシブルプリント板の外層回路保護には、ポリイミドフィルムを金型で打抜き、熱圧着するカバーレイ、又はポリイミド樹脂のインクをスクリーン印刷するカバーコートが用いられているが、前者の場合、打抜きパターンの微細化に限界があり、狭ピッチ化する QFP パッド間のソルダダムへ適用できない、

また、張り合わせ時の位置精度にも限界があり、位置ずれ裕度を考慮した回路設計が必要であるため、フレキシブルプリント板を高密度化及び小型化できないという問題があった。また、後者の場合、スクリーン印刷のため同様にパターンの微細化に限界があり、また、作業性が悪いという問題がある。

【0003】 これらの問題を解決する方法として、各種ポリアミック酸 (ポリイミド前駆体) とエチレン性不飽和基含有光橋架け剤と光重合開始剤とからなる感光性樹脂組成物の層をフレキシブルプリント板上に形成し、露光、現像、加熱により微細パターンを有するカバーレイを形成する方法が特開昭 64-2037 号、特開昭 64-484893 号、特開平 5-158237 号及び特開平 6-298935 号公報などに提案されている。しかしながら、光線透過率の点からカバーレイに必要な十分な厚みを確保できない、最終的にポリアミック酸を開環してポリイミド骨格にするため 250℃ 以上の高温で加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題があった。

【0004】 また、フレキシブルプリント板に熱可塑性ポリイミドと非熱可塑性ポリイミドの二層構造のカバーレイを熱圧着で形成し、その上にスクリーン印刷でレジストパターンを形成してカバーレイをアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平 5-183260 号公報に、ポリアミック酸 (ポリイミド前駆体) 層と感光性樹脂層の二層型フィルムをフレキシブルプリント板上にラミネートし、まず、感光性樹脂層を露光、現像してパターンを形成した後、感光性樹脂層をエッチングレジストとし、引き続きポリアミック酸層をアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平 5-254064 号公報に提案されている。しかしながら、前者の方法では、スクリーン印刷のためパターンの微細化に限界があり、また作業性が悪く、二層構造のポリイミドフィルムのためコストが高いという問題があり、後者の方法ではいわゆるウエットラミネーションが必要である、感光性樹脂層とポリアミック酸層の 2 回の現像プロセスが必要であるなど、作業性に問題があり、さらに最終的にポリアミック

酸を開環してポリイミド骨格にするため250℃以上の高温に加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題がある。

【0005】一方、従来印刷配線板分野で主流を占めているアクリル樹脂系の感光性フィルムをカバーレイに用いたフレキシブルプリント板の製造方法が特開昭56-6498号、特開昭59-230014号（特公昭61-10484号）公報に提案されている。この方法では、従来の印刷配線板の分野で用いられてきたドライフィルムタイプの永久マスキレジストと同様のプロセスで容易にカバーレイを形成でき、かつ安価であるが、可撓性と耐熱性、或いは可撓性と耐溶剤性の両立が十分でない。また、アクリル樹脂と特定のウレタンモノマーを組み合わせてなる感光性フィルムをカバーレイフィルムに用いることが特願平5-117523号公報に開示されているが、耐溶剤性、電気的信頼性が十分でない。さらに、アクリル樹脂系感光性フィルムではいずれも難燃性が十分でない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1及び2記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、より耐折性、はんだ耐熱性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】請求項4記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、取扱性、基板への積層作業性に優れた感光性積層体を提供するものである。請求項5記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性及び難燃性に優れ、また、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れた感

*感光性積層体を提供するものである。請求項6記載の発明は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れた感光性積層体を提供するものである。

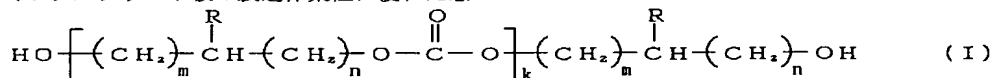
【0008】請求項7記載の発明は、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性及び難燃性に優れ、また、高密度実装性及び電気的信頼性に優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できるフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。請求項8記載の発明は、請求項7記載の発明の効果を奏し、よりはんだ耐熱性に優れたフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を必須成分として含んでなる多価カルボン酸成分(a)とジイソシアネート(b)とを当量比[(a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基]が1を超える条件で反応させて得られるカルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c)に対して、エポキシ樹脂(d)を当量比[(d)のエポキシ基/(c)のカルボキシル基]が1以上となる条件で反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂、(B)エポキシ樹脂及び(C)光カチオン重合開始剤を含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

【0010】また、本発明は、前記多価カルボン酸成分(a)中のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を構成する、主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオールが下記一般式(I)

【化2】



【式中、m、n及びkは正の整数を示し、Rは炭素数1～10のアルキル基を示す】で表される化合物である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂100重量部に対して、(B)成分のエポキシ樹脂を5～50重量部、(C)成分の光カチオン重合開始剤を0.01～30重量部含有してなる前記感光性樹脂組成物に関する。

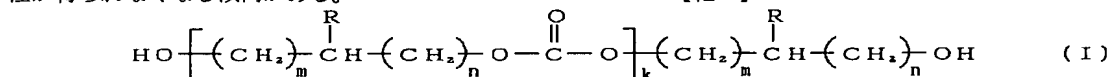
【0011】また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層と該層を支持する支持体フィルムとを有する感光性積層体に関する。また、本発明は、フレキシブルプリント板用基板の表面に前記感光性樹脂組成物の層を有する感

感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板の表面上に感光性樹脂組成物のパターンを形成することの特徴とするフレキシブルプリント板の製造法に関する。また、本発明は、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む前記フレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、
(A) 主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を必須成分として含んでなる多価カルボン酸成分 (a) とジイソシアネート (b) とを当量比 [(a) のカルボキシル基 / (b) のイソシアネート基] が1を超える条件で反応させて得られるカルボン酸含有ポリアミド系樹脂 (c) に対して、エポキシ樹脂 (d) を当量比 [(d) のエポキシ基 / (c) のカルボキシル基] が1以上となる条件で反応させて得られるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂、(B) エポキシ樹脂及び (C) 光カチオン重合開始剤を必須成分とする。

【0013】本発明において (A) 成分であるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂の製造原料である多価カルボン酸成分 (a) は、主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を必須成分として含んでなる。多価カルボン酸成分 (a) 中のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸の配合量は、10~100重量%とすることが好ましく、30~90重量%とすることがより好ましく、50~80重量%とすることが特に好ましい。配合量が10重量%未満であるとフレキシブルプリント板用カバーレイとしての耐折性が得られなくなる傾向がある。



【式中、m、n及びkは正の整数を示し、Rは炭素数1~10のアルキル基を示す】で表されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0016】このようなポリカーボネートジオールとしては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製の商品名ブラクセルCD-PLシリーズ、株式会社クラレ製の商品名PNOXシリーズなどが挙げられる。これらのポリカーボネートジオールは、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。なお、ポリカーボネートジオールの分子量 (水酸価からの算出値) は、200~5,000とすることが好ましく、500~4,000とすることがより好ましく、1,000~3,000とすることが特に好ましい。分子量が200未満であると、フレキシブルプリント板用カバーレイとしての耐折性が得られなくなる傾向があり、分子量が5,000を超えると、耐熱性が得られなくなる傾向がある。

【0017】また、ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を合成するためのジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、ダイマー酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式

*【0014】主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸は、主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオールとジカルボン酸とを当量比 (ジカルボン酸のカルボキシル基 / ポリカーボネートジオールの水酸基) が1を超える条件で反応 (脱水エステル化) させることにより合成することができる。この当量比 (ジカルボン酸のカルボキシル基 / ポリカーボネートジオールの水酸基) は、1. 1~3とすることが好ましく、1. 3~2. 5とすることがより好ましく、1. 5~2とすることが特に好ましい。この当量比が1未満では、片末端にしかカルボキシル基を持たないもの (他方の片末端に水酸基を有するもの) や両末端ともカルボキシル基を持たないもの (両末端に水酸基を有するもの) が生成し易く、3を超えるとジカルボン酸が未反応物として残存しやすく、フレキシブルプリント板用カバーレイとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0015】ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を合成するための主鎖の一部の水素がアルキル基で置換されているメチレン鎖とカーボネート基で構成されているポリカーボネートジオールとしては、特に制限はなく、例えば、下記一般式 (I)

【化3】

ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0018】多価カルボン酸成分 (a) において、ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸と併用できる他の多価カルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、上記ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸を合成するためのジカルボン酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、s-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロヘキサジカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリット等の多価カルボン酸無水物、ポリエチレングリコール変性ジカルボン酸、ポリプロピレングリコール変性ジカルボン酸、ポリテトラメチレングリコール変性ジカルボン酸などが挙げられる。これらの多価カルボン酸は、単独又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物の (A) 成分で

あるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂の製造中間体であるカルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c)は、上記多価カルボン酸成分(a)とジイソシアネート(b)とを、当量比[(a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基]が1を超える条件で反応(脱炭酸アミド化)させて得られる。この当量比[(a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基]は、1.03~3とすることが好ましく、1.05~1.5とすることがより好ましく、1.1~1.3とすることが特に好ましい。この当量比[(a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基]が1.03未満であると、カルボキシル基を持たないものが生成し易く、また、反応を制御しにくい

(反応系がイソシアネート基の副反応によりゲル化し易い)、一方、当量比が3を超えると、多価カルボン酸が未反応物として残存しやすく、フレキシブルプリント板用カバーレイとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0020】ジイソシアネート(b)としては、特に制限はなく、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、水添化m-キシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、3,9-ビス(3-イソシアネートプロピル)-2,4,8,10-テトラスピロ[5,5]ウンデカン等の複素環式ジイソシアネートなどが挙げられ、なかでも、カバーレイとしての耐熱性の点で芳香族ジイソシアネートが好ましい。これらのジイソシアネート

(b)は単独で使用してもよいが、2種類以上組み合わせて使用する方が、エポキシ基含有ポリアミド系樹脂(A)の溶剤溶解性向上などの点で好ましい。

【0021】多価カルボン酸成分(a)とジイソシアネート(b)から、カルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c)を得る反応(脱炭酸アミド化)は、有機溶媒中で実施することができる。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、シクロヘキサノン等のケトン類、ジグリム、トリグリム、テトラグリム等のグリム類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、N,N-ジメチル

エチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等のウレア類、スルホラン等のスルホン類などが挙げられ、なかでも、γ-ブチロラクトンを主成分とするのが、感光性カバーレイフィルム製造プロセスにおける残存溶剤低減の点で好ましい。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物の(A)成分であるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂は、上記カルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c)に対して、エポキシ樹脂(d)を当量比[(d)のエポキシ基/(c)のカルボキシル基]が1以上となる条件で反応(ヒドロキシエチルエステル化)させて得られる。この当量比[(d)のエポキシ基/(c)のカルボキシル基]は、1~3とすることが好ましく、1.05~1.5とすることがより好ましく、1.1~1.3とすることが特に好ましい。当量比[(d)のエポキシ基/(c)のカルボキシル基]が1未満であると、エポキシ基を持たないものが生成し易く、一方、当量比が3を超えると、過剰に残存するエポキシ樹脂により、カバーレイの橋架け密度が高くなり、耐折性が低下する傾向がある。

【0023】また、(A)成分であるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂のエポキシ当量は、1000~4000とすることが好ましく、2000~3000とすることがより好ましく、3000~2000とすることが特に好ましく、5000~15000とすることが極めて好ましい。エポキシ当量が1000未満であるとフィルム形成性が低下する傾向があり、4000を超えると感光性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0024】ここで用いられるエポキシ樹脂(d)としては、特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等の2官能芳香族グリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能芳香族グリシジルエーテル、ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ヘキサレンジオール型エポキシ樹脂等の2官能脂肪族グリシジルエーテル、水添化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の2官能脂環式グリシジルエーテル、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等の多官能脂肪族グリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル等の2官能芳香族グリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の2官能脂環式グリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリフルオロメチルアニリン等の2官能芳香族グリシジルアミン、

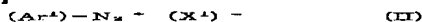
N, N, N', N' -テトラグリシジル-4, 4-ジアミノジフェニルメタン、1, 3-ビス (N, N-グリシジルアミノメチル) シクロヘキサン、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール等の多官能芳香族グリシジルアミン、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の2官能脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン等の2官能複素環式エポキシ樹脂、トリグリシジリスジアヌレート等の多官能複素環式エポキシ樹脂、オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等の2官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのうちでは、反応の制御し易さの点などで2官能エポキシ樹脂が好ましく、2官能エポキシ樹脂のなかでも、カバーレイとしての耐熱性向上の点で2官能芳香族グリシジルーエーテルがより好ましく、そのなかでも廉価等の点でビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく、難燃性向上の点でテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。これらのエポキシ樹脂 (d) は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0025】本発明の感光性樹脂組成物に (B) 成分として用いられるエポキシ樹脂としては、特に制限はなく、上記のエポキシ樹脂 (d) として列挙したものが挙げられ、同様に、反応の制御し易さの点などで2官能エポキシ樹脂が好ましく、2官能エポキシ樹脂のなかでも、カバーレイとしての耐熱性向上の点で2官能芳香族グリシジルーエーテルがより好ましく、そのなかでも廉価等の点でビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく、難燃性向上の点でテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。(B) 成分のエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられ、エポキシ樹脂 (d) と同一であっても異なってもよい。(B) 成分のエポキシ樹脂の配合量は、(A) 成分であるエポキシ基含有ポリアミド系樹脂100重量部に対して5~50重量部とすることが好ましく、10~30重量部とすることがより好ましい。この配合量が5重量部未満であると、感度、解像度、はんだ耐熱性及び耐溶剤性が低下する傾向があり、50重量部を超えると解像度、耐折性及び保存安定性が低下する傾向がある。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物に (C) 成分として用いられる光カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリルセレンニウム塩、ジアルキルフェナジルスルホニウム塩、ジアルキルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩及びスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0027】アリールジアゾニウム塩は、一般式 (II)

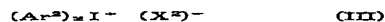
【化4】



〔式中、Ar¹はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1~3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、(X¹)⁻ は(PF₆)⁻、(AsF₆)⁻、(SbF₆)⁻、(SbCl₆)⁻、(BF₄)⁻ 又は(FeCl₄)⁻ である〕で示され、光照射によりルイス酸を発生する。アリールジアゾニウム塩の具体的な化合物としては、例えば、4-モルホリノー2, 5-ジブチロキシベンゼンジアゾニウムホウフッ化塩、フェニルジアゾニウムヘキサフロロホスホニウム塩、フェニルジアゾニウムホウフッ化塩、フェニルジアゾニウムヘキサフロアンチモネート塩などが挙げられる。

【0028】ジアリールヨードニウム塩は、一般式 (II)

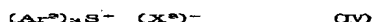
【化5】



〔式中、Ar²はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1~3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、(X²)⁻ は(PF₆)⁻、(AsF₆)⁻、(BF₄)⁻、(ClO₄)⁻、(CF₃SO₃)⁻、(FSO₃)⁻ 又は(F₂PO₂)⁻ である〕で示される化合物である。ジアリールヨードニウム塩の具体的な化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフロホスホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフロアンチモネート塩などが挙げられる。

【0029】トリアリールスルホニウム塩は、一般式 (IV)

【化6】



〔式中、Ar³はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1~3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、(X³)⁻ は(PF₆)⁻、(AsF₆)⁻、(BF₄)⁻、(ClO₄)⁻、(CF₃SO₃)⁻、(FSO₃)⁻ 又は(F₂PO₂)⁻ である〕で示される化合物である。トリアリールスルホニウム塩の具体的な化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフロホスホニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフロアンチモネート塩、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフロアンチモネート塩、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムペンタフロロヒドロキシアンチモネート塩などが挙げられる。

【0030】トリアリールセレンニウム塩は、一般式 (V)

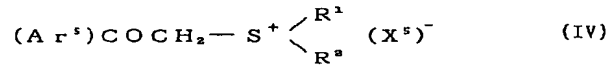
【化7】



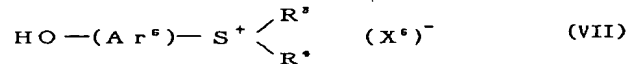
〔式中、Ar⁴はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、

11

モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1～3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、 $(X^4)^-$ は $(PF_6)^-$ 、 $(AsF_6)^-$ 、 $(BF_4)^-$ 、 $(ClO_4)^-$ 、 $(CF_3SO_3)^-$ 、 $(FSO_3)^-$ 又は $(F_2PO_2)^-$ である]で示される化合物である。トリアリールセレンonium塩の具体的な化合物としては、例えば、トリフェニルセレンoniumヘキサフロ



[式中、 Ar^5 はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1～3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、 R^1 及び R^2 はアルキル基又はベンジル基であり、 $(X^5)^-$ は $(AsF_6)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 又は $(PF_6)^-$ である。]で示される化合物である。フェナシルホルホニウム塩としては、例えば、ジメチル※



[式中、 Ar^6 はアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、モルホリノ基及び塩素のうちから選ばれる1種若しくは2種以上の置換基を有する1～3置換のフェニル基又は無置換のフェニル基であり、 R^3 及び R^4 はアルキル基又はベンジル基であり、 $(X^6)^-$ は $(AsF_6)^-$ 、 $(SbF_6)^-$ 又は $(PF_6)^-$ である。]で示される化合物である。

4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩としては、例えば、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート塩、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート

12

*ロホスホニウム塩、トリフェニルセレンoniumホウフッ化塩、トリフェニルセレンoniumヘキサフロロアンチモネート塩などが挙げられる。

【0031】フェナシルスルホニウム塩は、一般式(V)

【化8】

※フェナシルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート塩、ジエチルフェナシルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート塩などが挙げられる。

【0032】4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩は、一般式(VII)

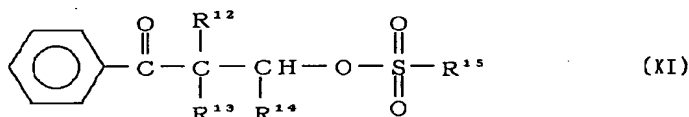
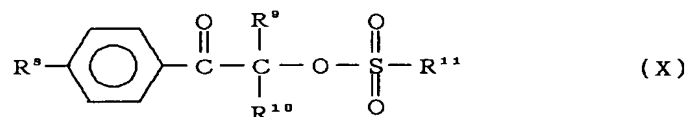
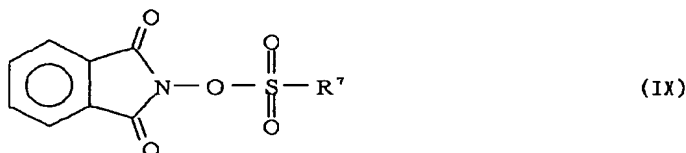
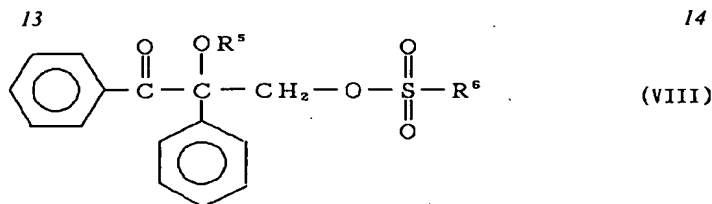
【化9】

塩などが挙げられる。

【0033】スルホン酸エステルとしては、下記の一般式(VIII)で示される α -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、下記の一般式(IX)で示されるN-ヒドロキシイミドスルホネート、下記の一般式(X)で示される α -スルホニロキシケトン、下記の一般式(XI)で示される β -スルホニロキシケトンなどがある。

【0034】

【化10】



〔式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、アルキル基又はアリール基を示す。〕

【0035】上記の $\text{R}^5 \sim \text{R}^{15}$ において、アルキル基は分岐していてもよく、また、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。アルキル基としては、炭素数が1～18のものが好ましく、1～6のものがより好ましく、1～4のものが特に好ましい。また、アリール基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基などで置換されていてもよい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0036】(C)成分である光カチオン重合開始剤の使用量は、光感度及び得られる塗膜の耐熱性から(A)成分のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂100重量部に対して0.01～30重量部とすることが好ましく、0.05～10重量部とすることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未満であると、十分な感度が得られず、30重量部を超えると、得られる塗膜の耐熱性が低下する。本発明に用いられる光カチオン重合開始剤

(C)に光増感剤を併用することにより、さらに感光性樹脂組成物の光硬化性を促進することができる。光増感剤としては、例えば、エリスロシン、エオシン、ペリレン、アントラセン、フェノチアジン、ピレン、コロネン、1,2-ベンゾアントラセン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、9-フルオレノン、アントラキノンなどが挙げられる。光増感剤の

使用量は、光カチオン重合開始剤に対して0.5～50重量%以下とすることが好ましく、0.5～30重量%とすることがより好ましい。

【0037】本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、アミンベースの橋架け剤、例えば、メラミンを併用するのが好ましい。好ましいアミンベースの橋架け剤としては、例えば、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、グリコルリルホルムアルデヒド樹脂などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの樹脂は、アクリルアミド若しくはメタクリルアミドコポリマーをアルコール含有溶液中でホルムアルデヒドと反応させるか、又はN-アルコキシメチルアクリルアミド若しくはメタクリルアミドを別の適当なモノマーと共重合させることによって製造することができる。特に適当なアミンベースの橋架け剤としては、アメリカン・サイアナミド(American Cyanamid)社製のメラミン、例えば、サイメル(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130、サイメル(登録商標)1123及び1125のようなベンゾグアナミン、グリコルリル樹脂サイメル(登録商標)1170、1171及び1172、並びに尿素ベースの樹脂ビートル(登録商標)60、65及び80が挙げられる。他にも多くの類似のアミンベースの橋架け剤が市販されている。

【0038】前記のアミンベースの橋架け剤のうち、メラミンがより好ましく、メラミンホルムアルデヒド樹脂、即ち、メラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物

15

が特に好ましい。これらの樹脂は、通常、トリアルキロールメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなエーテルである。アルキル基は、炭素原子を1〜8個有するものが好ましく、メチル基であるのがより好ましい。反応条件及びホルムアルデヒド濃度次第で、メチルエーテルを相互に反応させてより複雑な単位を形成してもよい。橋架け剤の使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して30重量%以下とすることが好ましい。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物には、難燃性をさらに向上させるために、例えば、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAビスアリルエチルエーテル、ポリテトラプロモビスフェノールA末端プロモエトキシ化物、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ーイソシアヌレート、ビスフェノールA-ビス(クレジルホスフェート)等の難燃剤を添加することができる。また、同様に三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、硼酸バリウム、水酸化アルミニウム等の難燃剤を添加することもできる。この難燃剤の使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して30重量%以下とすることが好ましい。また、難燃剤の使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して15重量%以下とすることが好ましい。

【0040】本発明の感光性樹脂組成物には、さらに、染料、発色剤、可塑剤、顔料、密着性付与剤などを必要に応じて添加してもよい。これらの使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して2重量%以下とすることが好ましい。

【0041】本発明の感光性樹脂組成物は、前記(A)、(B)及び(C)成分を溶解しうる溶剤、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルスルホン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール等に溶解、混合させることにより、均一な溶液とすることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、前記のように溶液状態とすることによって液状コーティング組成物としてスクリーン印刷、フローコーティング、ローラー塗布、スロットコーティング、スピンコーティング、カーテンコート、スプレーコーティング、浸漬コーティングを含む一般的な方法を用いて基板や支持体上に塗布することができる。この際、液状コーティング組成物の粘度は、必要に応じて溶剤、増粘剤、充填剤などを用いて各塗布法の要件を満たすように調整できる。基板又は支持体上に塗布した後、液状コーティング層を乾燥し溶剤を除去する。

16

【0042】本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥し、感光性エレメント(積層体)を得ることができる。支持体としては、重合体フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが用いられ、これらのうちポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、通常、5〜100μm、好ましくは10〜30μmである。これらの重合体フィルムの一つは、感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層してもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物を上記のように支持体上に塗布、乾燥して感光層を形成し、この感光層に配線を形成されたフレキシブルプリント板を圧着させて積層体を得ることもできる。さらに、本発明の積層体はロール状に巻き取って貯蔵することもできる。

【0043】本発明の感光性エレメントを用いてフォトリソグラフィ画像を製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層する。フレキシブルプリント板を製造する場合、積層する表面は、通常、エッチング等により配線が形成されたフレキシブルプリント板であるが、特に制限はない。感光層の加熱圧着は、通常、温度90〜130℃、圧着圧力3.0×10⁵Paで行われるが、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、4×10³Pa以下の減圧下で上記の条件で加熱圧着することが好ましい。減圧下で加熱圧着する場合は、真空チャンバ内で感光層を加熱圧着できる構造の真空ラミネータを使用することが好ましい。さらに、感光層を前記のように加熱すれば、予め基板を予熱処理する必要はないが、追従性をさらに向上させるために基板の予熱処理を行うこともできる。また、ロール状のフレキシブルプリント板シートを連続的に繰り出して、感光層をこのフレキシブルプリント板シートに加熱圧着させることにより連続的に積層する工程を経て、感光層を積層したフレキシブルプリント板シートをロール状に巻き取ることもできる。感光層を連続的に積層する工程において、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、真空ラミネータを用いて4×10³Pa以下の減圧下で加熱圧着することが好ましい。

【0044】このようにして積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光で画像的に露光される。この際感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光してもよいが、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、こ

の重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。活性光としては、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものにすべきである。もちろん、光開始剤が可視光線に感受性のもの、例えば、9, 10-フェナンスレンキノン等である場合には、活性光として可視光が用いられ、その光源としては前記のもの以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。

【0045】活性光で画像的に露光した感光性樹脂組成物の層は、露光部分の橋架けを誘起又は促進するために、露光後に加熱するのが普通である。露光後の加熱は、例えば、約85～110℃の温度で約5分～60分加熱する。

【0046】露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、適当な現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。現像液としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基を有するアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上組み合わせる用いることができる。また、その温度は感光層の現像性に合わせて調整することができる。この現像液中に界面活性剤、消泡剤などを少量混入させてもよい。これらの現像液には、引火防止の目的で1～30容量%の範囲で水を添加することもできる。

【0047】さらに、現像後、フレキシブルプリント板用カバーレイのはんだ耐熱性、耐薬品性などを向上させる目的で、高圧水銀ランプ等による活性光の照射を行ってもよい。活性光の照射量は、一般的に、0.2～10 J/cm²程度であり、照射の際に60～180℃の加熱を行ってもよい。また、同様の目的で現像後、加熱を行ってもよい。加熱は、100～180℃程度の範囲で15～90分行うことが好ましい。これらの活性光を照射する工程と加熱する工程を両方行ってもよく、その場合、両工程を任意の順序で行うことができる。

【0048】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0049】合成例1（ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸の合成）

攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリカーボネートジオール（ダイセル化学(株)製商品名ブラクセルCD210PL、平均分子量1,000）を1000重量部（1モル）、セバシン酸を405重量部（2モル）仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱水エステル化反応を完結させた後、冷却し、酸価82.5、分子量（酸価からの算出値）1,360のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸（以下、P-1と記す）を得た。

【0050】合成例2（ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸の合成）

ポリカーボネートジオールとして、ダイセル化学(株)製の商品名ブラクセルCD220PL（平均分子量2,000）を2000重量部使用し、セバシン酸の代わりにアジピン酸292重量部を用いた以外は、合成例1と同様の操作により、酸価49.6、分子量2,260のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸（以下、P-2と記す）を得た。

【0051】合成例3（ポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸の合成）

ポリカーボネートジオールとして、ダイセル化学(株)製の商品名ブラクセルCD220PL（平均分子量2,000）を2000重量部使用した以外は、合成例1と同様の操作により、酸価47.0、分子量2,390のポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸（以下、P-3と記す）を得た。

【0052】合成例4（エポキシ基含有ポリアミド系樹脂の合成）

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、多価カルボン酸成分（a）として合成例1で得たポリカーボネートジオール変性ジカルボン酸（P-1）57.7重量部（42.4ミリモル）、アジピン酸4.9重量部（33.6ミリモル）、セバシン酸6.8重量部（33.7ミリモル）及びイソフタル酸11.2重量部（67.5ミリモル）の計177.2ミリモル、ジイソシアネート（b）として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIと記す）22.1重量部（88.4ミリモル）及びトリレンジイソシアネート（以下、TDIと記す。2,4-異性体/2,6-異性体=80/20モル%）10.3重量部（59.2ミリモル）の計147.6ミリモル及び反応溶媒としてγ-ブチロラクトン150重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、150℃まで冷却し、加熱残分（220℃/1時間）40重量%、酸価（樹脂分換算）40.2、分子量（酸価からの算出値）2,790のカルボン酸含有ポリアミド系樹脂（以

下、c-1と記す) 100重量部(樹脂分換算、35.8ミリモル)を得た。

【0053】次いで、150℃で保温状態にある(c-1)に、エポキシ樹脂(d)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエポミックR140P(三井石油化学工業(株)製商品名)16.2重量部(43.1ミリモル)及び反応溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド66.7重量部を添加し、同温度で3時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、冷却し、加熱残分(220℃/1時間)35重量%、エポキシ当量(樹脂分換算)8100、水酸当量(樹脂分換算)1620、分子量(設計値)16,200のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂(以下、A-1と記す)を得た。

【0054】また、同様の操作により、表1に示す配合*

表 1

項		目	c-1	c-2	c-3	c-4	c-5	c-6		
配 合 (樹脂分)	多価カルボン酸成分 (a)	P-1	57.7	37.9	—	—	—	—		
		P-2	—	—	42.0	—	—	—		
		P-3	—	—	—	57.9	—	—		
		アジピン酸	4.9	7.9	13.3	5.7	25.0	—		
		セバシン酸	6.8	10.9	22.1	7.8	37.1	—		
		イソフタル酸	11.2	18.0	—	6.5	—	—		
		テレフタル酸	—	—	—	6.5	—	—		
		ダイマー酸	—	—	0.2	0.2	—	82.5		
	ジイソシアネート (b)	MDI	22.1	25.5	22.8	7.6	38.2	—		
		TDI	10.3	17.7	15.9	21.3	26.6	—		
		IPDI	—	—	—	—	—	28.9		
当 量 比		(a) / (b)		1.20	1.20	1.20	1.20	1.16	1.10	
性 状	加 熱 残 分		(重量%)		40	40	40	40	40	40
	酸 価		40.2	54.8	49.4	38.2	65.2	20.2		
	分 子 量		2,790	2,050	2,270	2,940	1,720	5,550		

【0056】

【表2】

* (樹脂分換算)、性状のカルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c-2、c-3及びc-4で示す)及び比較用カルボン酸含有ポリアミド系樹脂(c-5及びc-6で示す)を得た後、表2に示す配合(樹脂分換算)、性状のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂(A-2、A-3及びA-4で示す)及び比較用エポキシ基含有ポリアミド系樹脂(A-5及びA-6で示す)を得た。なお、表1中のIPDIはイソホロンジイソシアネートであり、表2中のエピコート1001は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製)であり、表1及び表2中の配合量の単位は重量部である。

【0055】

【表1】

表 2

項 目		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
配 合 （ 樹 脂 分 ）	カルボン酸含有ポリ アミド系樹脂 (c)	c-1	100	—	—	—	—
		c-2	—	100	—	—	—
		c-3	—	—	100	—	—
		c-4	—	—	—	100	—
		c-5	—	—	—	100	—
		c-6	—	—	—	—	100
	エポキシ樹脂 (d)	エポミックR140P	16.2	22.0	23.2	16.5	26.2
		エビコート1001	—	—	—	—	23.0
	当 量 比 (d)/(c)		1.20	1.20	1.40	1.20	1.42
	加 熱 残 分 (重量%)		35	35	35	35	35
性 状	エ ポ キ シ 当 量		8100	6250	3500	8500	5400
	水 酸 当 量		1620	1250	1400	1700	1090
	分 子 量		16,200	12,500	7,000	17,000	10,850

【0057】実施例1

*た。

表3の材料を配合して感光性樹脂組成物の溶液を調製し*

【表3】

表 3

材 料		配 合 量
(A)成分	A-1	100重量部
(B)成分	エポミックR140(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三井石油化学工業(株)製商品名)	15重量部
	エビコート1001(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製)	15重量部
(C)成分	トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート塩	5重量部
	ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホニウム塩	5重量部
その他の成分	サイメル300 (三井東洋サイメル社製メラミン樹脂の商品名)	10重量部
	マラカイトグリーン(染料)	0.05重量部
	メチルエチルケトン(溶剤)	30重量部

【0058】得られた感光性樹脂組成物の溶液を180メッシュステンレススクリーン版使用のスクリーン印刷機を用いて、35 μ m厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチングし、ライン/スペース(μ m)=165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を形成したフレキシブルプリント板上に、乾燥後の膜厚が約40 μ mとなるように全面に印刷した後、約100℃で30分間予備乾燥して試料を作製した。この試料を用い、下記の方法で特性評価を行い、結果を表4に示す。

【0059】① 感光特性

試料の上にコダックステップタブレットNo. 2(イーストマンコダック(株)製21段ステップタブレット)を密着させ、(株)オーク製作所製HMW-201GX型露光

機を使用し、所定量露光し、続いて100℃で10分間加熱した。その後、N-メチル-2-ピロリドン/水=80/20(容量比)からなる現像液で40℃で70秒間スプレー現像し、ステップタブレット段数8段を得るために必要な露光量を感度とした。また、フォトツール(コダックステップタブレットNo. 2とライン/スペース(μ m)=30/30~250/250(解像度)、及びライン/スペース(μ m)=30/400~250/400(密着性)のネガパターンを有するフォトツール)を得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から密着させ、ステップタブレット段数8段を得るために必要な露光量で露光、現像したときに、矩形のレジスト形状が得られる最も小さい解像度パターンのライン/スペースの値を解像度とした。

【0060】② はんだ耐熱性

試料の上に試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブ

23

レット段数8段が得られるように露光し、続いて100℃で10分間加熱した。その後、N-メチル-2-ピロリドン/水=80/20(容量比)からなる現像液で40℃で70秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して3J/cm²の紫外線照射を行い、さらに150℃で40分間加熱処理を行い、レジストパターンを形成したフレキシブルプリント板を得た。次いで、ロジン系フラックスMH-820V(タムラ化研(株)製)を塗布した後、260℃のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ付け処理を行った。このような操作の後、レジストのクラック発生状況、基板からのレジストの浮きや剥がれの状況を目視で次の基準で評価した。

良好：クラック、浮き及び剥がれがないもの

不良：クラック、浮き及び剥がれが発生したもの

【0061】③ 耐溶剤性

上記の②と同様の操作で得たレジストパターンを形成したフレキシブルプリント板を室温でメチルエチルケトン及びイソプロピルアルコール中に10分間浸漬した後、基板からのレジストの浮き及び剥がれの状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：浮き及び剥がれのないもの

不良：浮き及び剥がれがあるもの

【0062】④ 耐折性

上記②と同様の操作で得たレジストパターンを形成したフレキシブルプリント板にロジン系フラックスMH-820V(タムラ化研(株)製)を塗布した後、260℃のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ付け処理を行った。その試料をはず折りで180°折り曲げ、折り曲げた際のレジストのクラックの発生状況を目視で下記の基準で評価した。

24

良好：クラックの発生がないもの

不良：クラックが発生したもの

【0063】⑤ 難燃性

表4に示す材料を配合した感光性樹脂組成物の溶液を180メッシュステンレススクリーン版使用のスクリーン印刷機を用いて、フレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製商品名F30VC125RC11)の銅箔をエッチングで除去した接着剤付きポリイミド基材に乾燥後の膜厚が約40μmとなるように全面に印刷した後、約100℃で30分間予備乾燥して試料を作製した。ステップタレット段数8段が得られるように露光し、続いて100℃で10分間加熱した。次いで、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して3J/cm²の紫外線照射を行い、さらに150℃で40分間加熱処理を行い、難燃性評価用試料を得た。得られた試料について、UL94規格(VTM法)に従ってカバーレイを形成したフレキシブルプリント板の難燃性を評価した。

【0064】実施例2～4及び比較例1～2

表4に示す配合の感光性樹脂組成物の溶液を調製し、実施例1と同様の操作でレジストパターンを形成したフレキシブルプリント板を作製し、実施例1と同様に評価し、結果を表4に示す。なお、表4における配合量の単位は重量部であり、B-1はエボミックR140、B-2はエピコート1001を意味し、C-1はトリフェニルスルホニウムヘキサフロロアンチモネート塩、C-2はジフェニルヨードニウムヘキサフロロホスホニウム塩を意味する。

【0065】

【表4】

表 4

項	目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
(A) 成分	A-1	100	—	—	—	—	—
	A-2	—	100	—	—	—	—
	A-3	—	—	100	—	—	—
	A-4	—	—	—	100	—	—
	A-5	—	—	—	—	100	—
	A-6	—	—	—	—	—	100
(B) 成分	B-1	15	10	5	—	10	15
	B-2	15	10	5	30	10	15
(C) 成分	C-1	5	5	5	5	5	5
	C-2	5	5	5	5	5	5
感 度 (mJ/cm ²)		150	250	300	170	260	170
解 像 度 (μm)		80	100	120	70	120	90
は ん だ 耐 熱 性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐 折 性		良好	良好	良好	良好	不良	不良
耐 溶 剤 性	メチルエチルケトン	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	イソプロパノール	良好	良好	良好	良好	不良	良好
難 燃 性		94V-1	94V-1	94V-1	94V-1	94V-1	94V-1

【0066】実施例5

*た。

表5の成分を配合した感光性樹脂組成物の溶液を調製し*

【表5】

表 5

成 分	配 合 量
A-1	100重量部
B-1	15重量部
B-2	15重量部
C-1	10重量部
C-2	5重量部
サイメル300	10重量部
テトラブロモビスフェノールAビスアリルエチルエーテル	10重量部
三酸化アンチモン	5重量部
マラカイトグリーン (染料)	0.05重量部
メチルエチルケトン (溶剤)	30重量部

【0067】得られた感光性樹脂組成物の溶液6を図1に示す装置を用いて20μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム12上に均一に塗布し、80～110℃の熱風対流式乾燥機7で約10分間乾燥して溶剤を除去した。感光性樹脂組成物の層の乾燥後の厚さは、約50μmであった。感光性樹脂組成物の層の上には、さらに図1に示したようにして厚さ約25μmのポリエチレンフィルム13を保護フィルムとして貼り合わせ、本発明の感光性積層体(感光性エレメント)を得た。なお、図1において、1はポリエチレンテレフタレートフィルム繰り出しロール、2、3、4、9及び10はロー

ル、5はナイフ、8はポリエチレンフィルム繰り出しロール、11は感光性エレメント巻き取りロールである。

【0068】得られた感光性エレメントの回路埋め込み性及び感光特性、レジスト形成後のはんだ耐熱性、耐折性、難燃性及び保存安定性について、下記の方法で評価し、結果を表6に示す。なお、表6中の配合量の単位は重量部である。

【0069】① 回路埋め込み性

35μm厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチ

ングし、ライン/スペース (μm) = 165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を形成したフレキシブルプリント板上に連続式真空ラミネータ (日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型) を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧 $4 \times 10^3\text{Pa}$ 以下、圧着圧力 $3.0 \times 10^5\text{Pa}$ で前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0070】続いて、3つのテストパターン部分を実体顕微鏡で外観観察し、銅回路周囲に気泡等の残留の有無を調べるとともに、3つのテストパターン部分を切り出し、エボキシ注型法で銅回路断面観察用のサンプルを作製し、電子顕微鏡で銅回路周囲のカバーレイの追従状況を調べて、回路埋め込み性の判定を行った。評価基準は、次のとおりである。

良好：気泡の残留がなく、銅回路周囲での間隙がないもの

不良：気泡の残留があるもの、又は銅回路周囲での間隙があるもの

【0071】② 感光特性

35 μm 厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板 (ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11) の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント板用基板上に連続式真空ラミネータ (日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型) を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧 $4 \times 10^3\text{Pa}$ 以下、圧着圧力 $3.0 \times 10^5\text{Pa}$ で前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。次に、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から、コダックステップタブレットNo. 2 (イーストマンコダック(株)製、21段ステップタブレット) を密着させ、(株)オーク製作所製HMW-201GX型露光機を使用して所定量露光した。続いて、100℃で10分間加熱した後、N-メチル-2-ピロリドン/水=80/20 (容量比) からなる現像液で40℃で70秒間スプレー現像し、ステップタブレット段数8段を得るために必要な露光量を感度とした。

【0072】また、フォツツール (コダックステップタブレットNo. 2とライン/スペース (μm) = 30/30~250/250 (解像度)、及びライン/スペース (μm) = 30/400~250/400 (密着性) のネガパターンを有するフォツツール) を、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光し、現像したときに矩形のレジスト形状が得られる最も小さい解像度パターンのライン/スペースの値を解像度とした。

【0073】③ はんだ耐熱性

上記②と同様に、フレキシブルプリント板用基板に感光

性エレメントを積層した試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光した。続いて、100℃で10分間加熱した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、N-メチル-2-ピロリドン/水=80/20 (容量比) からなる現像液で40℃で70秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製紫外線照射装置を使用して、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線照射を行い、さらに150℃で40分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。

【0074】次いで、ロジン系フラックスMH-820V (タムラ化研(株)製) を塗布した後、260℃のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ付け処理を行った。このような操作の後、カバーレイのクラック発生状況、基板からのカバーレイの浮きや剥がれの状況を目視で次の基準で評価した。

良好：クラック、浮き及び剥がれがないもの

不良：クラック、浮き及び剥がれが発生したもの

20 【0075】④ 耐溶剤性

上記③と同様の操作でカバーレイを形成したフレキシブルプリント板を室温でメチルエチルケトン及びイソプロピルアルコール中に10分間浸漬した後、基板からのカバーレイの浮き及び剥がれの状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：浮き及び剥がれのないもの

不良：浮き及び剥がれがあるもの

【0076】⑤ 耐折性

上記③と同様の操作で得たフレキシブルプリント板用基板上にカバーレイを形成し、はんだ付け処理を行った試料をはぜ折りで180°折り曲げ、折り曲げた際のカバーレイのクラックの発生状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：クラックの発生がないもの

不良：クラックが発生したもの

【0077】⑥ 難燃性

フレキシブルプリント板用基板 (ニッカン工業(株)製商品名F30VC125RC11) の銅箔をエッチングで除去した接着剤付きポリイミド基材に、真空ラミネータ (日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型) を用いて、ヒートシュー温度120℃、ラミネート速度0.5m/s、気圧 $4 \times 10^3\text{Pa}$ 以下、圧着圧力 $2.94 \times 10^5\text{Pa}$ で前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層し、ステップタブレット段数8段が得られるように露光した。続いて100℃で10分間加熱した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線照射を行い、さらに150℃で40分間加熱処理を行い、難燃性評価用試料を得た。得られた試料について、UL94規格 (VTM法) に従ってカ

バーレイを形成したフレキシブルプリント板の難燃性を評価した。

【0078】⑦ 保存安定性

ロール状に巻き取られた長さ90mの感光性エレメントを温度23℃、湿度60%で保管し、ロール側面からの感光層のしみ出しの様子を6ヶ月間にわたって下記の基準で目視で評価した。

良好：6ヶ月後でも感光層のしみ出しがないもの

不良：6ヶ月間の間に感光層のしみ出しが発生したもの*

表 6

項	目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4
(A) 成分	A-1	100	—	—	—	—	—
	A-2	—	100	—	—	—	—
	A-3	—	—	100	—	—	—
	A-4	—	—	—	100	—	—
	A-5	—	—	—	—	100	—
	A-6	—	—	—	—	—	100
(B) 成分	B-1	15	15	15	—	40	3
	B-2	15	15	15	30	20	—
(C) 成分	C-1	10	10	10	10	10	10
	C-2	5	5	5	5	5	5
回路埋め込み性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
感 度 (mJ/cm ²)		200	200	200	210	260	500
解 像 度 (μm)		110	110	120	100	150	200
はんだ耐熱性		良好	良好	良好	良好	良好	不良
耐 折 性		良好	良好	良好	良好	不良	不良
耐溶剤性	メチルエチルケトン	良好	良好	良好	良好	良好	不良
	イソプロパノール	良好	良好	良好	良好	良好	不良
難 燃 性		94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0
保 存 安 定 性		良好	良好	良好	良好	不良	良好

【0081】表4及び表6から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを用いることによって、はんだ耐熱性及び耐折性がともに良好で、かつ、難燃性が94V-1 (UL規格) 又は94V-0 (UL規格) であるフレキシブルプリント板用カバーレイが得られることが分かる。

【0082】

【発明の効果】請求項1及び2記載の感光性樹脂組成物は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れる。請求項3記載の感光性樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、より耐折性、はんだ耐熱性に優れる。

【0083】請求項4記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、取扱性、基板への積層作業性に優れる。請求項5記載の感光性積層体は、感

*【0079】実施例6～8及び比較例3～4

実施例5で用いたエポキシ基含有ポリアミド系樹脂及びエポキシ樹脂を表6に示すものに代えた以外は、実施例5と同様に操作してレジストパターンを形成したフレキシブルプリント板を作製し、実施例5と同様にして諸特性を評価し、結果を表6に示す。なお、表6において、配合量の単位は重量部である。

【0080】

【表6】

度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性及び難燃性に優れ、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れる。請求項6記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、密着性及び難燃性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れる。

【0084】請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法により、耐折性、はんだ耐熱性、耐溶剤性及び難燃性に優れ、また、高密度実装性及び電気的信頼性に優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できる。請求項8記載のフレキシブルプリント板の製造法は、請求項7記載の発明の効果を奏し、よりはんだ耐熱性に優れる。

【図面の簡単な説明】

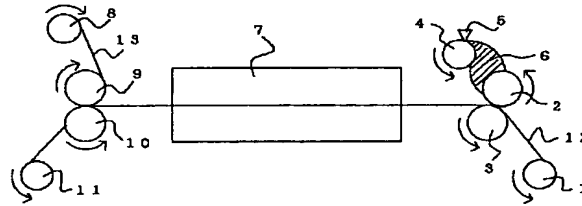
【図1】実施例及び比較例で用いた感光性エレメントの製造装置の略示系統図である。

【符号の説明】

- 1 ポリエチレンテレフタレートフィルム繰り出しロー
ル
2、3、4 ロール
5 ナイフ
6 感光性樹脂組成物の溶液

- 7 乾燥機
8 ポリエチレンフィルム繰り出しロール
9、10 ロール
11 感光性エレメント巻き取りロール
12 ポリエチレンテレフタレートフィルム
13 ポリエチレンフィルム

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q T		C 0 8 L 77/00	L Q T
G 0 3 F 7/004	5 1 2		G 0 3 F 7/004	5 1 2
			7/029	
	5 0 1		7/032	5 0 1
	5 0 1		7/40	5 0 1
H 0 5 K 1/03	6 7 0		H 0 5 K 1/03	6 7 0 A
3/28			3/28	D

(72)発明者 天野倉 仁
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 鈴木 健司
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 西沢 広
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内